

## METHOD FOR CONTROLLING SOLID SURFACE TREATMENT BY LOW TEMPERATURE PLASMA

**Patent number:** JP2001335932  
**Publication date:** 2001-12-07  
**Inventor:** KADO TETSUO  
**Applicant:** NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN  
**Classification:**  
**- international:** C23C14/54; C23C8/36; C23F4/00; H01L21/203;  
H01L21/3065; H05H1/00; H05H1/46; G01N21/67  
**- european:**  
**Application number:** JP20000153865 20000524  
**Priority number(s):** JP20000153865 20000524

### Abstract of JP2001335932

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method controlling solid surface treatment, in which the treatment conditions can be maintained so that the best surface physical properties of the solid surface can be obtained from the diagnostic result of the state of plasma in performing solid surface treatment using low temperature plasma. **SOLUTION:** In depositing thin film on the solid surface using low temperature plasma: (a) optical emission spectroscopy of plasma is performed with time to obtain an emission spectrum; (b) two or three bright lines on different wavelengths, having high emission intensities, are selected from the emission spectrum and the relative ratio among the emission intensities is determined; (c) then a physical-property value is measured, with respect to a desired physical property among the physical properties of the thin film to be deposited, while changing treatment conditions to determine the relationship between the above relative ratio among the emission intensities and the physical-property value; and (d) treatment conditions are adjusted so that the measured value of the desired physical property becomes maximum, while monitoring the above relative ratio among the emission intensities. Further, similar process is also applied when the solid surface is treated and processed by using the low- temperature plasma.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-335932  
(P2001-335932A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 14/54		C 2 3 C 14/54	B 2 G 0 4 3
8/36		8/36	4 K 0 2 8
C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00	F 4 K 0 2 9
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	S 4 K 0 5 7
21/3065		H 0 5 H 1/00	A 5 F 0 0 4
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-153865 (P2000-153865)

(22) 出願日 平成12年5月24日 (2000.5.24)

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 門 哲男

広島県呉市広末広2丁目2番2号 工業技

術院中国工業技術研究所内

(74) 復代理人 100071825

弁理士 阿形 明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温プラズマによる固体表面処理制御方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温プラズマにより固体表面処理を行う場合に、そのプラズマ状態を診断した結果に基づき、最良の表面物性が得られるように処理条件を調整しうる固体表面処理制御方法の提供。

【解決手段】 低温プラズマを用いて固体表面に薄膜を形成するに当り、(イ)経時的にプラズマの発光分光を行って発光スペクトルを得ること、(ロ)前記発光スペクトルの中から発光強度の大きい異なった波長における2個又は3個の輝線を選び、その発光強度の相対比を求めること、(ハ)次に、形成される薄膜の所望の物性について処理条件を変化させながら物性値を測定し、前記発光強度相対比とその物性値との関係を求めること、及び(ニ)前記発光強度相対比をモニターリングしながら、所望の物性の測定値が最大になるように処理条件を調整する。また、低温プラズマを用いて固体表面を処理加工する場合も同様に行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低温プラズマを用いて固体表面を処理加工するに当り、経時的にプラズマの発光分光を行い、得られる発光スペクトルの中から発光強度の大きい異なった波長における2個又は3個の輝線を選び、その発光強度比をモニターリングしながら、処理表面の所望物性値が最高になる範囲内に処理条件を維持することを特徴とする低温プラズマによる固体表面処理制御方法。

【請求項2】 低温プラズマを用いて固体表面に薄膜を形成するに当り、

(イ) 経時的にプラズマの発光分光を行って発光スペクトルを得ること、

(ロ) 前記発光スペクトルの中から発光強度の大きい異なった波長における2個又は3個の輝線を選び、その発光強度の相対比を求めること、

(ハ) 次に、形成される薄膜の所望の物性について処理条件を変化させながら物性値を測定し、前記発光強度相対比とその物性値との関係を求めること、及び

(ニ) 前記発光強度相対比をモニターリングしながら、所望の物性の測定値が最大になるように処理条件を調整することを特徴とする低温プラズマによる固体表面処理制御方法。

【請求項3】 発光スペクトル中の異なった波長の2個又は3個の輝線を発光強度の大きい順で選ぶ請求項2記載の低温プラズマによる固体表面処理制御方法。

【請求項4】 クロムオキシカーバイド薄膜を形成する請求項2又は3記載の低温プラズマによる固体表面処理制御方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子気体放電によって生成されるプラズマと固体表面との相互作用を積極的に利用した、浸炭のような表面処理やエッチング処理、或はプラズマ中の解離や反応による生成物の固体表面への付着を利用した薄膜形成など低温プラズマを利用した固体の表面処理に際し、プラズマの発光強度に基づき、最良の物性をもつ表面が得られるように処理条件を制御するための新規な方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】これまで、プラズマを用いる固体の処理方法において、発光分光分析法、電子プローブ法、レーザー分光法、質量分析法などにより反応帯域中のプラズマの状態を診断することは知られている。例えば、ターゲットにシリコンを、スパッタガスとしてアルゴン、水素、ヘリウム、ネオンを用い、アモルファスSiH系薄膜を形成する際に、プラズマ状態を発光分光分析法で診断すること〔「電子技術総合研究所彙報」、第44巻、第139ページ(1980)〕、金属チタンを窒素雰囲気中で電子銃で蒸発させて窒化チタンを製造する際に、TiとN<sub>2</sub>の輝線の発光強度を求め、その発光強度比と膜

のTi-N組成の比率から膜組成を推定すること〔「日本金属学会誌」、第57巻、第926ページ(1993)〕などが知られている。

【0003】これらの方法は、形成される膜の種類に応じて、膜の構成元素や反応機構などにより理論的に関連づけられる複数の化学種の輝線をモニターリングし、その強度と膜組成との関係を調べたものであるが、SiHは微弱な輝線で発光の検出を簡単に行うことができないし、また、TiとN<sub>2</sub>の輝線の発光強度比は、窒素の圧力が大きくなれば、誤差が大きくなるという欠点があり、実用化は行われていない。

【0004】そのほか、金属クロムをターゲットとして、アルゴン、二酸化炭素、メタンの混合ガス雰囲気中で3種の元素からなるクロムオキシカーバイドを製造する反応性スパッタリング法のようにクロムやアルゴンの輝線が強く、炭素、酸素、二酸化炭素の輝線が弱い場合には、膜を構成する主要な元素のすべてを検出することが困難なため、プラズマ診断を実用化することはできない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温プラズマにより固体表面処理を行う場合に、存在する元素の種類による輝線の強弱には関係がなく、そのプラズマ状態を診断した結果に基づき、最良の表面物性が得られるように処理条件を調整しうる固体表面処理制御方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、低温プラズマを用いて固体表面を浸炭処理やエッチング処理する場合、或は固体表面に薄膜を形成する場合に、所望の物性について最良の結果が得られるような処理条件を常時維持するための制御方法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、処理中のプラズマを発光分光し、得られる発光スペクトルの中から発光強度の大きい2個又は3個の輝線を選び、この発光強度比をモニターリング用のパラメーターとして用いることにより、容易にかつ正確に処理条件を制御しうることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、本発明は、低温プラズマを用いて固体表面を処理加工するに当り、経時的にプラズマの発光分光を行い、得られる発光スペクトルの中から発光強度の大きい異なった波長における2個又は3個の輝線を選び、その発光強度比をモニターリングしながら、処理表面の所望物性値が最高になる範囲内に処理条件を維持することを特徴とする低温プラズマによる固体表面処理制御方法、及び低温プラズマを用いて固体表面に薄膜を形成するに当り、(イ)経時的にプラズマの発光分光を行って発光スペクトルを得ること、(ロ)前記発光スペクトルの中から発光強度の大きい異なった波長における2個又は3個の輝線を選び、その発光強度の相対比を

求めること、(ハ)次に、形成される薄膜の所望の物性について処理条件を変化させながら物性値を測定し、前記発光強度相対比とその物性値との関係を求めること、及び(ニ)前記発光強度相対比をモニターリングしながら、所望の物性の測定値が最大になるように処理条件を調整することを特徴とする低温プラズマによる固体表面処理制御方法を提供するものである。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明方法は、低温プラズマを利用した固体の表面処理、例えばプラズマと固体表面の相互作用を積極的に利用した浸炭やエッチングや、分子気体放電によって生成するプラズマ中の解離又は反応生成物の固体表面への付着を利用した薄膜形成に用いることができる。

【0009】そして、本発明方法においては、常法に従って処理又は反応帯域中のプラズマを経時的に発光分光し、プラズマ発光スペクトルの中で、発光強度が高く、検出が容易な輝線を任意に2個又は3個選び、その輝線の強度比をパラメーターとして用い、固体表面の物性との関連において、最適処理条件を決定する。

【0010】本発明において、輝線は発光強度の高いものの中から任意に、すなわち、輝線が製作される膜の構成元素や反応機構など理論的に関連づけられる化学種の輝線とは無関係に選ぶことができる。そして、この輝線は固体表面の物性の变化に応じて輝線間の強度比に明確に変化が現れるものを用いる必要があるが、多くの輝線は、固体表面の物性の变化に応じてそれらの強度比が変化する。輝線は、元素、分子、イオン、ラジカルの電子エネルギー準位間における遷移に対応するが、プラズマ中で加速された電子が原料ガスと衝突し、電離や励起、解離などが起こる際、電子エネルギー状態の分布は、時間、空間に依存する。プラズマ中における電子エネルギー状態の分布はまた製膜の場合、ガスの種類、比率、基板温度、基板バイアスなど、製膜条件にも依存すると考えられる。その依存性の詳細なメカニズムは現時点では、解明されていないが、従来の製膜パラメーターに代えて、発光強度比の変化を製膜反応の場から直接かつインサイチュに製膜を制御するパラメーターとして用いることができる。

【0011】本発明方法において選ばれる輝線の数基本的には各物性ごとに2個選べばよいが、輝線の間での強度の相対的な比較ができず不正確になるおそれがあるので、3個選ぶのが好ましい。これらの輝線は最強の輝線をノーマライズ用に共通して用いることが好ましい。

【0012】本発明方法におけるプラズマ発光分光としては、例えばフォトダイオードアレイを用いた瞬間マルチ測光装置による低温プラズマの発光分光分析が用いられる。フォトダイオードアレイを用いた瞬間マルチ測光装置は、比較的簡単に短時間でプラズマスペクトルを測定できるので、プラズマをインサイチュ制御する上で好

ましい。発光分光分析はプラズマ処理装置の覗き窓の1つに取り付けた集光器から、光ケーブルでパーソナルコンピュータにより制御されたマルチチャンネルフォトディテクタに導くことにより行う。測定波長域は最大380～780nmで、可視域を一度にモニターできれば十分である。波長分解能は小さい方が望ましいが、1nmで粗くても差し支えない。測定に先立ち、水銀・ネオン混合光源などを用い、波長の校正を行うことが望ましい。

【0013】本発明方法において、発光スペクトルの中から任意に発光強度の高い輝線を選び、処理に最適なプラズマ状態を決定するには、選んだ輝線間の相対強度比と固体表面の物性との関係を調べることで、最適な処理条件における数種の輝線の相対強度比(最適強度比)を決定する。例えば、基板バイアスを製膜条件のパラメーターとして選ばれた輝線が3つであるとする、その相対強度比、ピーク2/ピーク1、ピーク3/ピーク1をX-Y平面にプロットしたものは、固体表面の物性の变化に応じて、X-Y平面上に最適強度比の点を通って軌跡を描くので、インサイチュで測定された最適強度比からのずれに応じてパラメーターとしての基板バイアスの値をフィードバック制御すればよい。同様に反応ガス流量比を製膜パラメーターとして選ばれた輝線を3つとり、相対強度比、ピーク2'/ピーク1'、ピーク3'/ピーク1'を用いて、インサイチュで反応ガス流量比をフィードバック制御できる。輝線1'、2'、3'の一部は、輝線1、2、3にオーバーラップしてもよい。オーバーラップしない輝線を選んでもそれら個々の輝線強度は互いに関連があり、完全に独立に強度変化するわけではないからである。

【0014】本発明方法において、前記した輝線の相対強度比に相関関係を示す固体表面の物性としては、例えば表面又は薄膜の硬度、引張強さ、曲げ強さ、圧縮強さ、曲げ弾性率、伸び率、層間せん断力などの機械的強度や、熱膨張率、熱伝導率、導電率、密度、膜厚などの物理的、電気的性質や、耐酸化性、耐薬品性などの化学的性質を挙げることができる。

【0015】このようにして、例えば、反応性スパッタリングにより3つの元素からなるクロムオキシカーバイド皮膜の作製時におけるプラズマ状態をモニターし、発光のスペクトルと固体表面の物性との関係から、クロムオキシカーバイドの成分元素Cr、C、Oのうち最も発光強度の高いクロムCrIの輝線のみを用い、CrIの輝線から最強の3つの発光強度を検出し、それらの強度比をガス流量比、基板温度、基板バイアス電位など、各種処理条件ファクターの関数として、図上プロットすることにより、最適製膜条件を決定できる。そして、この最適製膜条件、すなわち最適処理条件は、どのような輝線を選択しても、同じ発光強度比として現われる。

#### 【0016】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】参考例1

RF活性化反応スパッタリング法によりクロムをプレーナマグネロン型ターゲット電極として種々の製膜条件でSUS304基板上にクロム化合物の製膜を行った。装置としては、基板をターゲット電極の上方に配置するディポジションアップ方式のものをを用い、13.56MHzのラジオ周波数で、スパッタ電極とは独立にプラズマを発生しうる3ターンのコイルからなるRF電極を用いた。また、処理条件は以下のとおりであった。

真空圧力：0.5Pa

スパッタ電源出力：0.7kW

基板温度：673K

RF出力：40W

基板バイアス：-250V

ガス流量：Ar=14sccm, CO<sub>2</sub>=6sccm,

CH<sub>4</sub>=0.5sccm処理時間：60分

このようにして得られたクロム化合物薄膜は、黒色金属光沢を呈し、膜厚が1.93μmでビッカース硬度が2280kg/mm<sup>2</sup>の高い値を示した。この例で用いた製膜条件を基準処理条件とする。

【0018】参考例2

参考例1における製膜条件のうち1つだけを変化させて製膜したときの、得られた薄膜のビッカース硬度及び膜厚を図1ないし図3に示す。図1はCO<sub>2</sub>流量とAr流量の和を20sccmの一定値に保って、CO<sub>2</sub>流量のCO<sub>2</sub>流量とAr流量に対する比[CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+Ar)]に対するビッカース硬度と製膜速度の変化を示したものである。○及び●はCH<sub>4</sub>を同時に流量0.5sccmで真空槽に導入した場合、□及び■はCH<sub>4</sub>を導入しない場合である。CH<sub>4</sub>を0.5sccm流し、CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+Ar)比を0.3にした基準処理条件の、Ar/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=14sccm/6sccm/0.5sccmで最も高い硬度が得られた。製膜速度はCH<sub>4</sub>の流量にかかわらず、CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+Ar)比

が低いほど大きくなった。基板温度を変えた場合は、図2に示すようにビッカース硬度は623~723Kで2000kg/cm<sup>2</sup>以上の値を示した。製膜1時間当りの膜厚は673Kで最大1.93μmを示した。製膜時における基板バイアスを変化させた場合は、図3に示すように-250Vで最も高いビッカース硬度が得られた。バイアスが0~-350Vの範囲で膜厚は1.9μm以上で大きな変化は認められなかった。

【0019】実施例

参考例1の基準処理条件でクロム化合物を製膜する際に観測されるプラズマ発光スペクトルを図4に示す。輝度の主要なピークは426nm、434nm及び519nmに認められる。これらのピーク及び464nmの小さなピークは、CrIからの発光と推定される。700~800nmにかけてみられる小さなピーク群はArからの発光である。図5ないし図7に種々の製膜条件における発光スペクトルを示す。これらのスペクトルは図4のスペクトルと類似しているが、主要なピークの強度比に変化が認められる。図5は基準処理条件の中で、反応槽に導入するガスとして、流量20sccmでArのみ用いた場合(a)、CH<sub>4</sub>流量を0.5sccmに保ち、Ar、CO<sub>2</sub>の流量比、Ar/CO<sub>2</sub>を18/2, 14/6及び10/10(sccm/sccm)として作製した場合[(b)、(c)及び(d)]である。(c)、(d)で400~600nmにかけて小さなピークが多数認められるが、これらはCO<sub>2</sub>を導入すると顕著になることから、C、OあるいはCO<sub>2</sub>からの発光と推定される。図6は基準処理条件の中で、基板温度を変えた場合及び図7は基準処理条件の中で、基板バイアスを変えた場合である。426nmの発光ピークの強度(ピーク1)に対する、434nm、519nmに認められる主要なピーク強度(ピーク2及びピーク3)及び751nmに認められるArの発光強度(ピーク4)比を表1に示す。

【0020】

【表1】

図	ピーク2/ピーク1	ピーク3/ピーク1	ピーク4/ピーク1
図5(a)	0.29	0.63	0.03
(b)	0.27	0.6	0.07
(c)	0.52	0.6	0.38
(d)	0.53	0.7	0.37
図6(a)	0.46	0.64	0.37
(b)	0.52	0.6	0.38
(c)	0.3	0.67	0.13
(d)	0.34	0.54	0.13
(e)	0.5	0.64	0.45
図7(a)	0.26	0.5	0.2
(b)	0.42	0.58	0.24
(c)	0.52	0.6	0.38
(d)	0.28	0.84	0.25

【0021】図8は発光強度比（ピーク2／ピーク1）をX軸に発光強度比（ピーク3／ピーク1）をY軸にとって整理したものであるが、注目すべきは製膜条件のパラメーターの変化に伴い、ピーク強度比は大きく変化しているということである。しかもこれらのピークは全てCrIの輝線である。ピーク強度比の変化を小さくなるよう製膜条件のパラメーターを絞り込めば、線形近似でより精密にプラズマ状態の制御が可能となる。最もビッカース硬度が高い基準処理条件は右下に位置している。図中の番号は図の番号で、5、6、7はそれぞれガス流量比、基板温度及び基板バイアスを製膜パラメータとして製膜条件を変化させた場合に対応している。このことは、RF活性化反応スパッタリング法においてプラズマ発光強度比（ピーク2／ピーク1）とプラズマ発光強度比（ピーク3／ピーク1）をインサイチュでモニターし、その比率が図8の基準処理条件における発光強度比の位置（右下）になるように反応ガスの流量、基板温度及び基板バイアスを制御すれば、最もビッカース硬度の高い製膜条件を維持することが技術的にできることを示している。

【0022】図9は同様に発光強度比（ピーク2／ピーク1）をX軸に発光強度比（ピーク4／ピーク1）をY軸にとって整理したものである。ピーク4のみArからの輝線である。この場合、最もビッカース硬度が高い基準処理条件は右上に位置している。このことは、RF活性化反応スパッタリング法において、プラズマ発光強度比（ピーク2／ピーク1）とプラズマ発光強度比（ピーク4／ピーク1）をインサイチュでモニターし、その比率が図9の基準処理条件における発光強度比の位置になるように反応ガスの流量、基板温度及び基板バイアスを制御すれば、最もビッカース硬度の高い製膜条件を維持することができることを示している。

【0023】図8及び図9に示した発光強度比（ピーク2／ピーク1）対発光強度比（ピーク3／ピーク1）及び発光強度比（ピーク2／ピーク1）対発光強度比（ピーク4／ピーク1）の軌跡から、最適製膜条件となるよう2つの製膜条件のパラメーターの制御を行うことができる。この場合、X軸に発光強度比（ピーク2／ピーク1）が共通に取られているので、他のプラズマ輝線の強度比を用いれば、より効果的に制御が可能となると考えられる。

【0024】このようにして、薄膜に所望の物性として、ビッカース硬度を選び、これが最高値を示すような製膜条件を維持しようとする場合は、発光強度比（ピーク2／ピーク1）又は（ピーク3／ピーク1）、或はその両方をモニターリングしながら製膜条件の各パラメーターを調整すればよい。

【0025】

【発明の効果】本発明方法によれば、低温プラズマを用いて固体表面を処理加工する際に、プラズマ状態の制御を、簡便に行うことが可能となり、表面処理やエッチング、薄膜形成を最適状態で制御することができる。また、コンピュータにより、輝線強度比の変化を、ガス流量、ガス種の比率、基板温度、基板バイアスなど、製膜条件を左右するパラメーターに反映させることができるので、プラズマの自動制御システムとして、電子部品工業、化学工業及び機械工業分野に広く応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例2において、CO<sub>2</sub>流量とAr流量の比を変えたときの薄膜の膜厚及びビッカース硬度の変化を示すグラフ。

【図2】 参考例2において、基板温度を変えたときの薄膜の膜厚及びビッカース硬度の変化を示すグラフ。

【図3】 参考例2において、基板バイアスを変えたときの薄膜の膜厚及びビッカース硬度の変化を示すグラフ。

【図4】 実施例の基準処理条件で製膜したときの薄膜のプラズマ発光スペクトル。

【図5】 実施例でAr流量とCO<sub>2</sub>流量とを変えて製膜したときに得られる薄膜のプラズマ発光スペクトル。

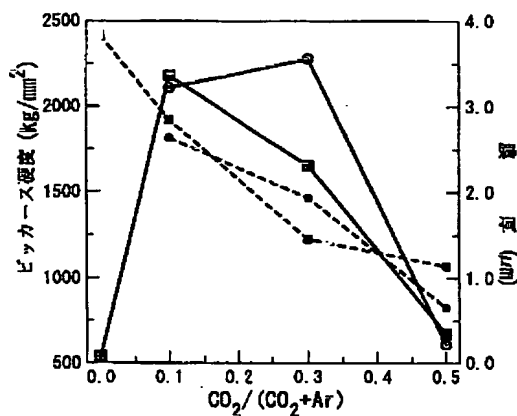
【図6】 実施例で基板温度を変えて製膜したときに得られる薄膜のプラズマ発光スペクトル。

【図7】 実施例で基板バイアスを変えて製膜したときに得られる薄膜のプラズマ発光スペクトル。

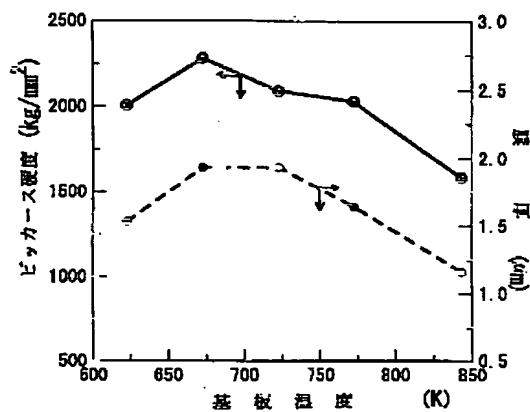
【図8】 発光強度比（ピーク2／ピーク1）に対する発光強度比（ピーク3／ピーク1）の関係を示すグラフ。

【図9】 発光強度比（ピーク2／ピーク1）に対する発光強度比（ピーク4／ピーク1）の関係を示すグラフ。

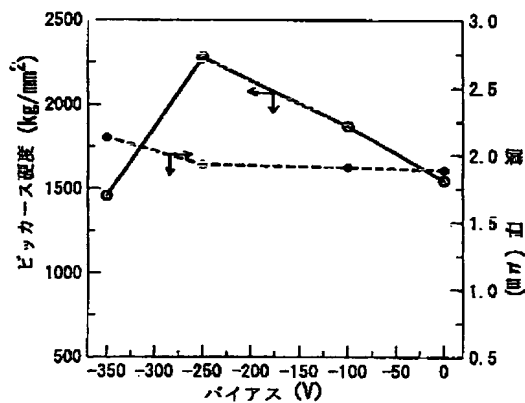
【図1】



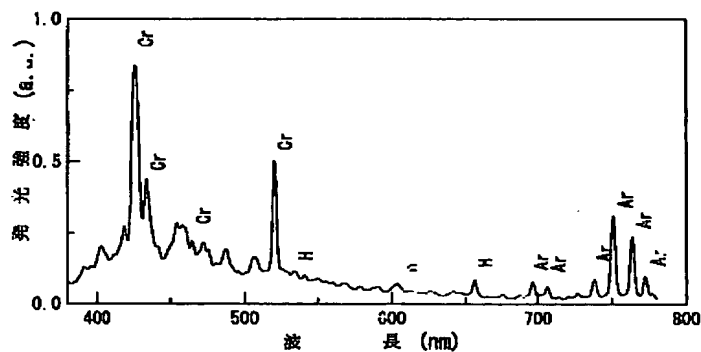
【図2】



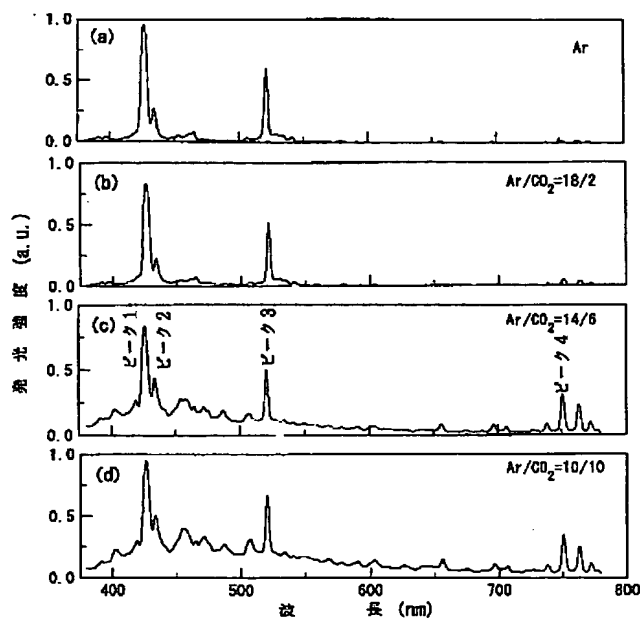
【図3】



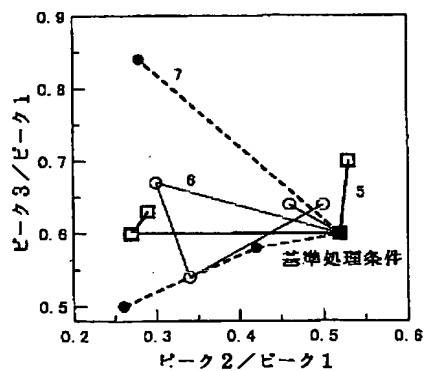
【図4】



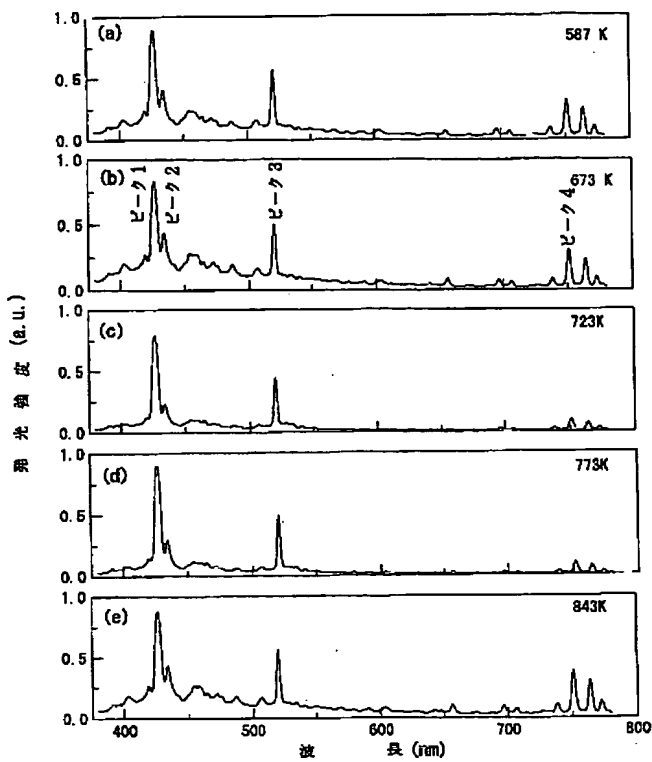
【図5】



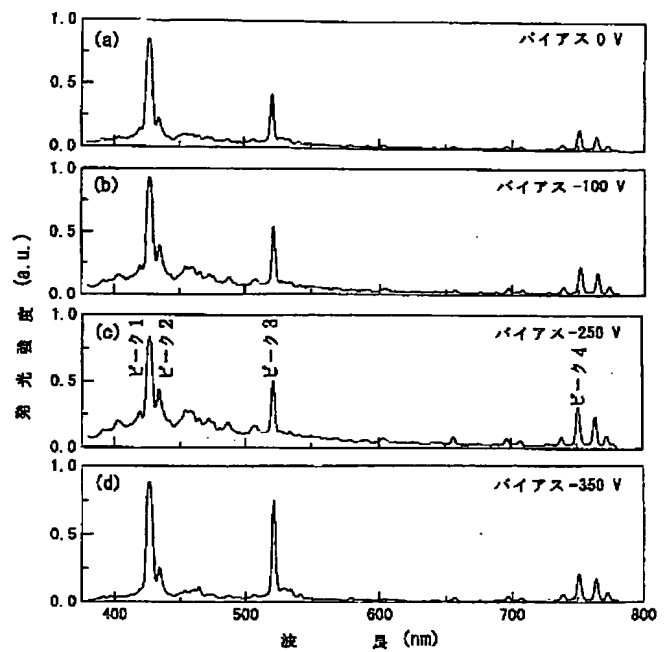
【図8】



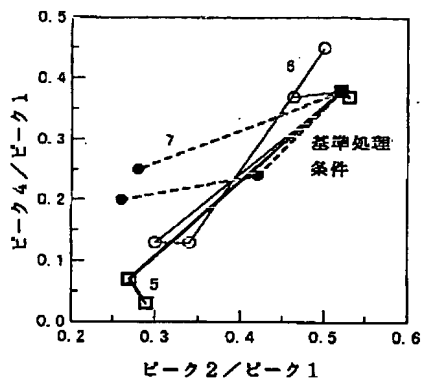
【図6】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>H05H 1/00  
1/46

// G01N 21/67

識別記号

FI

H05H 1/46  
G01N 21/67  
H01L 21/302

(参考)

A 5F103  
C  
E



Fターム(参考) 2G043 AA06 CA02 EA09 FA06 KA02  
LA03 NA13  
4K028 BA03  
4K029 AA02 AA24 BA41 CA06 DC03  
EA06  
4K057 DA14 DA16 DD01 DJ03 DM02  
5F004 CA02 CA03 CA04 CA06 CB02  
5F103 AA08 BB51 BB60 DD30 NN01  
NN04 RR05